

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2005年12月22日 (22.12.2005)

PCT

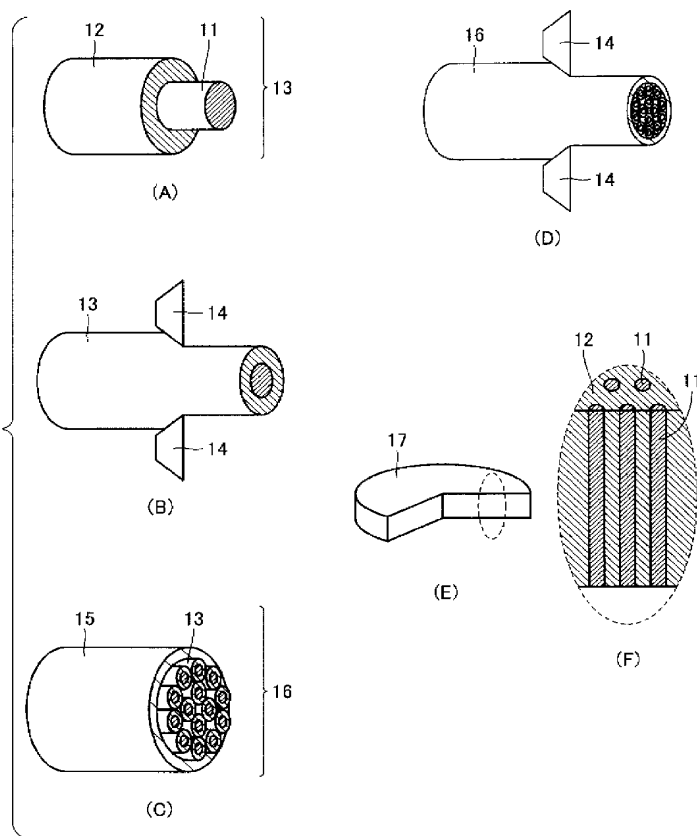
(10) 国際公開番号  
WO 2005/121023 A1

- (51) 国際特許分類: C01B 31/02, B01J 23/745  
(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/009154  
(22) 国際出願日: 2005年5月19日 (19.05.2005)  
(25) 国際出願の言語: 日本語  
(26) 国際公開の言語: 日本語  
(30) 優先権データ: 特願2004-170016 2004年6月8日 (08.06.2004) JP  
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友電気工業株式会社 (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号 Osaka (JP).  
(72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 日方 威 (HIKATA, Takeshi) [JP/JP]; 〒5548511 大阪府大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電気工業株式会社 大阪製作所内 Osaka (JP).  
(74) 代理人: 深見 久郎, 外 (FUKAMI, Hisao et al.); 〒5300054 大阪府大阪市北区南森町2丁目1番29号 三井住友銀行南森町ビル 深見特許事務所 Osaka (JP).  
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PREPARING CARBON NANOSTRUCTURE

(54) 発明の名称: カーボンナノ構造体の製造方法



(57) Abstract: A method for preparing a carbon nanostructure wherein a carbon crystal is grown by the vapor phase growth from the crystal growth plane of a catalyst substrate (17) containing a catalyst material (11), and wherein the catalyst substrate (17) is formed through a diameter reduction working. It is preferred that the catalyst substrate (17) is formed as a collection of a plurality of catalyst structures wherein a non-catalyst material (12) having substantially no catalytic action to the growth of a carbon crystal is formed on at least a part of the side surface of a columnar catalyst material (11) having the crystal growth plane as its top surface. It is also preferred that a non-catalyst material (15) is formed on at least a part of the side surface of the collection and that a variation in the surface area of the catalyst material (11) in the crystal growth plane between catalyst structures is CV 10 % or less. The above method can be employed for improving the uniformity in the shape of the carbon nanostructure and the purity of the structure, while reducing the cost for the preparation thereof.

(57) 要約: カーボンナノ構造体の形状の均一性および純度を向上させるとともに製造コストの低減が可能なカーボンナノ構造体の製造方法を提供する。触媒材料 (11) を含む触媒基材 (17) の結晶成長面から気相成長によってカーボン結晶を成長させるカーボンナノ構造体の製造方法であって、触媒基材 (17) が縮径加工により形成されるカーボンナノ構造体の製造方法に関する。触媒基材 (17) は、結晶成

長面を上面とする柱状の触媒材料 (11) の側面の少なくとも一部にカーボン結晶の成長に対して実質的に触媒作用を有しない非触媒材料 (12) が形成されてなる触媒構造体を複数配置した集合体

[続葉有]

WO 2005/121023 A1



LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU,

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

として形成されることが好ましい。また集合体の側面の少なくとも一部に非触媒材料（15）が形成され、かつ、結晶成長面における触媒材料（11）の表面積の触媒構造体ごとのばらつきが、CV10%以下であることが好ましい。

## 明 細 書

### カーボンナノ構造体の製造方法

#### 技術分野

[0001] 本発明は、より均一な形状を有するカーボンナノ構造体を安定かつ高純度に製造することができ、さらに製造コストの低減も可能なカーボンナノ構造体の製造方法に関する。

#### 背景技術

[0002] 炭素原子がナノメートルレベルの直径で筒状に並ぶことにより形成されるカーボンナノチューブは、導電性能、機械的強度等に優れる炭素系高機能材料として近年大きく注目されている。カーボンナノチューブを生成させる方法としては、ナノメートルレベルの直径を有する触媒粒子を用いて、アルコール系、炭化水素系等の材料ガスを加熱炉内で熱分解し、触媒粒子上に炭素結晶を成長させてカーボンナノチューブとする熱分解法が考案されている。熱分解法には、塗布等によって基材上に触媒粒子を担持させる方法や、気相中に触媒を浮遊させる方法等がある。

[0003] たとえば特開昭60-54998号公報(特許文献1)には、有機遷移金属化合物のガスとキャリアガスと有機化合物のガスとの混合ガスを800～1300℃に加熱することにより浮遊状態で気相成長炭素繊維を生成する方法が提案されている。

[0004] 特開2001-20071号公報(特許文献2)には、基板上に触媒金属膜を形成する段階と、該触媒金属膜を蝕刻して分離されたナノサイズの触媒金属粒子を形成する段階と、熱化学気相蒸着装置内へカーボンソースガスを供給して熱化学気相蒸着法で分離されたナノサイズの触媒金属粒子毎にカーボンナノチューブを成長させて基板上に垂直に整列した複数個のカーボンナノチューブを形成する段階を含み、分離されたナノサイズの触媒金属粒子を形成する段階は、アンモニアガス、水素ガスおよび水素化物ガスからなる群から選択されたいずれか1つの蝕刻ガスを熱分解させて使用するガス蝕刻法によって行なわれるカーボンナノチューブの合成方法が提案されている。

[0005] 特開2002-255519号公報(特許文献3)には、耐熱性の多孔質担体に触媒微

粒子を分散担持させた基体上に炭化水素ガスをキャリアガスとともに送り、該炭化水素ガスの熱分解を利用して、単層カーボンナノチューブを気相合成する方法が提案されている。

[0006] 特開2003-292315号公報(特許文献4)には、加熱した金属に対して炭素源となるガスを流して、化学気相成長法により該金属表面にカーボンナノチューブを製造する方法であって、該金属の表面にあらかじめ酸化物の微結晶を生成することにより金属表面に微細な凹凸を形成する処理が施されていることを特徴とする方法が提案されている。

[0007] しかし、たとえば特許文献1～4に記載されるような従来の方法では、カーボンナノチューブを製造する際に、目的のカーボンナノチューブの生成と同時にアモルファスカーボンやグラファイト等のカーボン物質が不純物として生成するという問題があった。また生成するカーボンナノチューブの径のばらつきが大きく、均一なカーボンナノチューブを安定して製造することは困難であった。

[0008] カーボンナノチューブの径にばらつきが生じる原因の1つとして触媒粒子のサイズのばらつきが挙げられる。熱分解法等の化学的方法で触媒粒子が形成される際には触媒粒子の形状を制御することが困難であるため、触媒粒子自体に形態のばらつきが生じる。また触媒粒子の凝集によっても形態にばらつきが生じる。さらに触媒粒子からの炭素結晶の成長速度のばらつき等によってもカーボンナノチューブの形状にばらつきが生じ易い。

[0009] また触媒粒子を用いた場合、繊維長の大きいカーボンナノチューブを容易に生成させることができないという問題もある。

特許文献1:特開昭60-54998号公報

特許文献2:特開2001-20071号公報

特許文献3:特開2002-255519号公報

特許文献4:特開2003-292315号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0010] 本発明は上記の課題を解決し、カーボンナノ構造体の形状の均一性および純度を

向上させるとともに製造コストの低減が可能なカーボンナノ構造体の製造方法を提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

- [0011] 本発明は、触媒材料を含む触媒基材の結晶成長面から気相成長によってカーボン結晶を成長させるカーボンナノ構造体の製造方法であって、該触媒基材が縮径加工により形成されるカーボンナノ構造体の製造方法に関する。
- [0012] 触媒基材は、結晶成長面を上面とする柱状の触媒材料の側面の少なくとも一部にカーボン結晶の成長に対して実質的に触媒作用を有しない非触媒材料が形成されてなる触媒構造体を複数配置した集合体として形成されることが好ましい。
- [0013] また、該集合体の側面の少なくとも一部に非触媒材料が形成されることが好ましい。さらに、集合体として形成された触媒基材の結晶成長面における触媒材料の表面積の触媒構造体ごとのばらつきが、CV10%以下であることが好ましい。
- [0014] 触媒材料は、Fe, Co, Mo, Niから選択される1種以上からなり、かつ、非触媒材料は、Agおよび／またはAg含有合金からなることが好ましい。
- [0015] 酸化処理、窒化処理、炭化処理のうち少なくとも1つ以上によって、結晶成長面における触媒材料と非触媒材料との界面を明確化するための表面処理を行なうことが好ましい。
- [0016] 気相法によって触媒材料と非触媒材料とを交互に積層し、多層構造を有する触媒基材を形成する方法も好ましく用いられ、これにより触媒材料が結晶成長面において渦巻き形状を有する触媒基材を作製できる。
- [0017] 本発明の縮径加工は、引抜加工、押出加工、ロール加工、鍛造加工の少なくともいずれかにより行なわれることが好ましい。
- [0018] 中実または中空の触媒材料の縮径加工後における外径が、縮径加工前の $1 \times 10^{-6}$  %以上1%以下となるように前記縮径加工が行なわれることが好ましい。
- [0019] 本発明において使用される触媒基材においては、触媒材料が結晶成長面において多層構造を有することが好ましい。または、該触媒材料が結晶成長面において円形状、リング形状、角形状、渦巻き形状、波形状、枝分かれ形状の少なくともいずれかの形状を有することが好ましい。

- [0020] 本発明においては、使用される触媒基材の触媒材料に対して表面加工を施すことが好ましい。特に、機械研磨加工および／またはスパッタリング加工を施すことが好ましい。
- [0021] 触媒基材の触媒材料に対する表面加工の前および／または後には、結晶成長面にイオンを侵入させる処理を行なうことにより、機械研磨および／またはスパッタリング加工による結晶成長面の表面乱れを防止することが好ましい。
- [0022] 本発明の製造方法は、触媒基材の非結晶成長面からカーボンを供給して触媒材料中のカーボンの少なくとも一部を飽和状態にする工程と、結晶成長面からカーボン結晶を成長させる工程とを含むことが好ましい。
- [0023] 本発明においては、カーボン結晶を成長させる前またはカーボン結晶を成長させる際に、触媒材料の少なくとも結晶成長面に還元性ガスを接触させることが好ましい。
- [0024] また、触媒基材に対してイオン化した原料ガスおよび／またはカーボンを接触させることが好ましい。

### 発明の効果

- [0025] 本発明においては、触媒材料を含む触媒基材を縮径加工によって形成するため、所望の形状および均一なサイズを有する結晶成長面を効率良く形成させることができる。これにより、結晶成長面の形状が反映された形状のカーボンナノ構造体を安定かつ高純度で製造することが可能となる。また本発明に用いられる触媒基材は、結晶成長面および非結晶成長面に触媒材料を露出させた柱状体として形成させることができる。この場合カーボンを非結晶成長面から触媒材料内部により高濃度で取り込むことができ、カーボンナノ構造体の製造効率が向上するとともに、不純物の生成を効果的に抑制することが可能となる。

### 図面の簡単な説明

- [0026] [図1]本発明において使用される触媒基材の作製方法の例を示す図である。
- [図2]本発明に使用される多層構造の触媒基材の作製方法の例を示す図である。
- [図3]本発明に使用される多層リング構造の触媒基材の結晶成長面を示す断面図である。
- [図4]本発明に使用される波形構造の触媒基材の結晶成長面を示す断面図である。

[図5]カーボンナノ構造体の製造装置の例を示す図である。

[図6]本発明に使用される触媒基材の構成例を示す図である。

[図7]プラズマ浸炭装置を備えたカーボンナノ構造体の製造装置の例を示す図である。

## 符号の説明

[0027] 11, 204, 31, 41, 52, 62, 72 触媒材料、12, 15, 201, 205, 207, 210, 32, 42, 53, 63, 73 非触媒材料、13, 16, 206, 208, 211 複合材料、14, 209 引抜ダイス、17, 212, 54, 64, 74 触媒基材、202, 203 蒸着源、51, 61, 71 耐熱耐圧熱処理炉管、55, 66 シール材、56 隔壁、57 結晶成長面、58, 67, 76 カーボンナノ構造体、65 多孔体、75 陽極。

## 発明を実施するための最良の形態

[0028] 本発明は、触媒材料を含む触媒基材を縮径加工によって形成し、該触媒基材において触媒材料が形成する結晶成長面から気相成長によってカーボン結晶を生成させることにより、所望の形状を有するカーボンナノ構造体を製造することを特徴とする。本発明においては、あらかじめ調製した触媒材料、または触媒材料と非触媒材料との複合材料に縮径加工を好ましくは複数回施し、該触媒材料および該触媒材料の塑性変形によって径を小さくしていくことにより、ナノメートルサイズの非常に微細な結晶成長面を有する触媒基材を精度良く作製することが可能である。これにより、カーボンナノチューブやカーボンナノファイバー等の所望のカーボンナノ構造体の形状に応じて、結晶成長面の形状を任意に設定することが可能となる。

[0029] 縮径加工を精度良く高効率で行なうためには、たとえば中実または中空の細線状または棒状の触媒材料が好ましく採用される。この場合、縮径加工を繰り返してナノメートルレベルの直径を有する触媒材料を形成させた後、所望の長さに切断して目的の高さを有する中実または中空の柱状体を形成させ、該柱状体の端面、すなわち切断面のうち少なくとも1つを結晶成長面とすることが好ましい。縮径加工に供する触媒材料の断面形状を変えることによって結晶成長面の形状を任意に制御でき、種々の断面形状を有するカーボンナノ構造体の製造が可能である。本発明においては、触媒材料の縮径加工後における外径が、縮径加工前のたとえば1%以下、特に $1 \times 10$

<sup>6</sup>～1%の範囲内となるように縮径加工が行なわれることができる。この場合、縮径加工前の触媒材料の外径は比較的大きく、断面形状を設計することが容易であるとともに、縮径加工によってナノメートルレベルの外径を有する触媒材料を容易に作製することができる。

[0030] 本発明に使用される触媒基材は触媒材料のみで形成されても良いが、端面が結晶成長面である柱状体として形成された触媒材料の側面の少なくとも一部に、カーボン結晶の成長に対して実質的に触媒作用を有しない非触媒材料が形成されることが好ましい。この場合、結晶成長面方向へのカーボン結晶の広がりが非触媒材料の存在によって防止され、カーボン結晶の成長方向が制御されることにより、形状のより均一なカーボンナノ構造体の製造が可能となる。

[0031] 触媒材料としては、カーボンナノ構造体の製造における触媒として一般的に用いられる材料が使用でき、具体的には、Fe, Co, Mo, Ni, In, Snから選択される1種以上を含む金属または合金等が挙げられる。これらは単独でも2種以上の組み合わせとしても使用され得る。中でも、Fe, Co, Fe-Co合金材料は、後述するように非触媒材料として好ましく使用されるAgと合金等を実質的に形成しない他、変質し難い触媒であるという点で好適である。

[0032] 非触媒材料はカーボン結晶の成長に対して実質的に触媒作用を有しないものであれば良く、具体的には、Ag, Au, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Ptから選択される1種以上を含む金属または合金等が好ましく挙げられる。中でもAgおよびAg含有合金は、比較的安価で加工し易く、化学的に安定であるという点で好適である。Ag含有合金としては、Ag-Pd合金、Ag-Pt、Ag-Au合金等が好ましく使用できる。

[0033] 触媒材料と非触媒材料との複合体からなる触媒基材を用いる場合、触媒材料および非触媒材料は、互いの接触による合金の生成や反応等が実質的に生じず、結晶成長面の形状が損なわれる危険性が少ない組み合わせで用いられることが好ましい。このような組み合わせとしては、たとえば触媒材料が酸化物、非触媒材料がAgまたはAg含有合金である組み合わせ、触媒材料が窒化物、非触媒材料がAgまたはAg含有合金である組み合わせ等が挙げられる。また、触媒材料が、Fe, Co, Mo, Ni, In, Snから選択される1種以上からなり、非触媒材料が、Agおよび／またはAg含有



合金からなる組み合わせも好ましい。

- [0034] 非触媒材料の融点は、カーボンナノ構造体の生成温度よりも高いことが好ましい。この場合結晶成長時の非触媒材料の変形が生じ難く、均一な形状のカーボンナノ構造体を生成させることができる。
- [0035] 本発明においては、効率よくカーボンナノ構造体を生成させるため、たとえば、触媒材料と非触媒材料とからなる柱状の触媒構造体を複数配置することによって形成される柱状の触媒基材が好ましく使用できる。複数の触媒構造体からなる触媒基材を用いることで、カーボンナノ構造体の製造効率を向上させることができる。
- [0036] 触媒材料と非触媒材料とからなる触媒構造体が複数配置された柱状の集合体として触媒基材が形成される場合には、該集合体の側面の少なくとも一部に非触媒材料がさらに形成されることが好ましい。この場合、各々の触媒構造体における非触媒材料の寄与に加え、集合体の側面に形成された非触媒材料の寄与により、生成したカーボン結晶が結晶成長面の方向に広がることによるカーボンナノ構造体の形状の不均一化がさらに抑制される。
- [0037] 触媒基材が、触媒材料と非触媒材料とからなる触媒構造体を複数配置することによって形成される場合、触媒材料の結晶成長面における表面積の触媒構造体ごとのばらつきがCV10%以下とされることが好ましい。この場合、結晶成長面の形状が十分均一であることによりカーボンナノ構造体の断面形状の均一性が確保できる。なお触媒材料の表面積は、たとえばSTM(走査型トンネル顕微鏡)による形態観察に基づく画像解析等によって算出することができる。
- [0038] 触媒材料と非触媒材料とからなる触媒基材の少なくとも一部、好ましくは該触媒基材の周縁部の少なくとも一部には、該触媒基材の変形を抑制するための補強材料が形成されていても良い。この場合、触媒材料と非触媒材料との間の間隙の発生が該補強材料によって抑制され、触媒材料と非触媒材料との界面からカーボンが不純物として生成することを防止できるため、カーボンナノ構造体の均一性をより向上させることができる。補強材料としては、カーボンナノ構造体の製造条件において触媒材料および非触媒材料からなる触媒基材よりも大きいヤング率を有する材料が好ましく用いられ、特に非触媒材料よりも耐熱性の高いものは好ましく用いられる。具体的には

、たとえばタングステンカーバイド、セラミックス、インコネル等の耐熱高強度金属等が挙げられる。

[0039] 本発明における縮径加工の方法としては、触媒材料、または触媒材料と非触媒材料との複合材料を塑性変形させて径を小さくすることが可能な方法が採用でき、具体的には、引抜加工、押出加工、ロール加工、鍛造加工から選択される少なくともいずれか1つが好ましく挙げられる。これらのうち2以上の加工を組み合わせで行なう場合、たとえば棒状等に形成された材料をロール加工で一定の程度まで細線化した後、引抜加工または押出加工によってさらに縮径する方法、鍛造加工によって棒状材料の半径方向に応力をかけるよう型押しして一定の程度まで細線化した後、引抜加工または押出加工によってさらに縮径する方法、等が採用できる。縮径加工を行なう際には、材料の物性低下を防止するため、急激な塑性変形を生じさせない加工条件を適宜選択することが好ましい。

[0040] 以下に本発明に使用される触媒基材の作製方法について図を参照しながら説明する。図1は、本発明において使用される触媒基材の作製方法の例を示す図である。まず、図1(A)に示すように、棒状の触媒材料11をパイプ状の非触媒材料12に充填して複合材料13を得る。次に、図1(B)に示すように複合材料13を引抜ダイス14に通して引抜加工することにより該複合材料13を塑性変形させて縮径し、さらに図1(C)に示すようにパイプ状の非触媒材料15に充填して複合材料16を得る。図1(D)に示すように得られた複合材料16を再び引抜ダイス14に通すことにより塑性変形させて縮径する。上記の充填および縮径の操作を繰り返すことにより、たとえば10nm以下の直径を有する触媒材料11が複数配置された柱状の集合体を得られる。該集合体を所定の長さに切断し、切断面を研磨して、最終的に、図1(E)および図1(F)に示すような複数の触媒材料11からなる柱状体であって、該柱状体の端面の一方が結晶成長面、他方が非結晶成長面となる触媒基材17が得られる(ここで図1(E)および図1(F)の点線で囲まれた部分は同一の領域を示している)。図1(E)に示す触媒基材17の結晶成長面および非結晶成長面において触媒材料11は円形状を有している。ここで、たとえば触媒基材17の非結晶成長面に触媒材料層を設けても良い。このような構成の触媒基材を用い、非結晶成長面に原料ガスを接触させた場合、表

面積が大きい触媒材料層の寄与によって触媒材料11内部に高濃度のカーボンが溶解し、結晶成長面にカーボンが高濃度で供給されるため、カーボンナノ構造体の生成速度を向上させることができる。

[0041] 本発明に使用される触媒基材においては、結晶成長面において触媒材料が円形状、リング形状、渦巻き形状、角形状、波形状、枝分かれ形状のうち少なくともいずれかを好ましく有する。または、結晶成長面において触媒材料が多層構造を有するように形成されることも好ましい。この場合、生成するカーボンナノ構造体の断面に結晶成長面の形状が反映され、たとえば、単層または多層の、渦巻き形状やリング形状等を有するカーボンナノ構造体等を任意に生成させることができる。結晶成長面における多層構造やリング構造を形成する方法としては、たとえば、気相法によって触媒材料と非触媒材料とを交互に積層する方法、棒状に調製した触媒材料または非触媒材料を、パイプ状に調製した触媒材料または非触媒材料に充填する工程を1回または2回以上設ける方法等によって単層または多層の触媒材料の間に非触媒材料を介在させる方法が好ましく採用できる。図1に示す触媒基材では棒状の触媒材料11を用いているため結晶成長面における触媒材料11は円形状を有するが、たとえば、触媒材料11に代えて非触媒材料を用い、非触媒材料12に代えて触媒材料を用いれば、リング形状の結晶成長面を有する触媒基材を作製することができる。

[0042] 図2は、本発明に使用される多層構造の触媒基材の作製方法の例を示す図である。図2(A)に示すように、非触媒材料201を矢印の方向に回転させ、非触媒材料を蒸着するための蒸着源202、および触媒材料を蒸着するための蒸着源203から、非触媒材料201に対し、非触媒材料および触媒材料を同時に蒸着する。これにより、図2(B)に示すように、非触媒材料201の周縁に触媒材料204および非触媒材料205が渦巻き状に形成された多層構造の複合材料206が得られる。次に、図2(C)に示すように複合材料206をパイプ状の非触媒材料207に充填し、複合材料208を得る。図2(D)に示すように該複合材料208を引抜ダイス209に通すことにより塑性変形させて縮径し、さらに図2(E)に示すように複合材料208を非触媒材料210に充填し、複合材料211を得る。図2(F)に示すように該複合材料211を引抜ダイス209に通すことにより塑性変形させて縮径し、最終的に、図2(G)および図2(H)に示すように、

渦巻き状に形成された触媒材料を有する複数の複合材料206からなる柱状体であつて、該柱状体の端面の一方が結晶成長面となる触媒基材212を作製することができる(ここで図2(G)および図2(H)の点線に囲まれた部分は同一の領域を示している)。

[0043] 図2(A)に示す工程において触媒材料および／または非触媒材料の蒸着量や非触媒材料201の回転速度等を制御することにより、多層構造の層数や層厚は容易に制御できる。また蒸着源202および203からの触媒材料または／非触媒材料の蒸着開始時間および／または蒸着終了時間を前後させることにより層構造を任意に制御しても良い。なお、所望のカーボンナノ構造体の構造によって非触媒材料201に代えて触媒材料を用いても良い。この場合触媒材料は結晶成長面において中心部まで埋まった形状を有する。

[0044] 図3は、本発明に使用される多層リング構造の触媒基材の結晶成長面を示す断面図である。図3に示す触媒基材においては、触媒材料31と非触媒材料32とが層構造をなすように形成され、触媒材料31が多層リング形状の結晶成長面を有している。図4は、本発明に使用される波形構造の触媒基材の結晶成長面を示す断面図である。図4に示す触媒基材においては、触媒材料41が非触媒材料42の周縁に形成され、触媒材料41が波形リング形状の結晶成長面を有している。

[0045] 棒状および／またはパイプ状の触媒材料、または触媒材料と非触媒材料との複合材料を用いる場合、縮径加工された触媒材料または複合材料を所望の長さに切断し、たとえばイオンミリング、レーザービーム加工等によって切断面(端面)を研磨して、該端面のうち一方を結晶成長面、他方を非結晶成長面とする柱状の触媒基材として形成されることが好ましい。

[0046] 触媒基材が柱状体として形成される場合、触媒基材の厚み、すなわち柱状体の高さは、たとえば1～1000  $\mu\text{m}$  程度に設定されることが好ましい。触媒基材の厚みが1  $\mu\text{m}$  以上であれば触媒基材の調製が容易であり、1000  $\mu\text{m}$  以下であれば非結晶成長面のみに原料ガスが接触される場合にも結晶成長面に安定してカーボンが供給される。しかし、触媒基材の厚みが比較的小さい場合には、雰囲気ガスの供給条件等の製造条件によっては触媒基材の変形が生じる場合がある。この場合、触媒基材の

非結晶成長面に非触媒材料からなる多孔体を貼り合わせ、該多孔体側から原料ガスを供給し、結晶成長面からカーボン結晶を成長させることが好ましい。これにより触媒材料内部へのカーボンの供給量を低下させることなく、触媒基材の変形を防止することができる。その他、触媒材料をたとえば図5に示すように非結晶成長面に膜形成して補強することが好ましい。

[0047] 本発明においては、結晶成長面の清浄化および平滑化によって、生成するカーボンナノ構造体の形状の均一性を向上させる目的で、該結晶成長面に対して予め機械研磨加工および／またはスパッタリング加工による表面加工を施すことが好ましい。結晶成長面をより平滑に加工でき、かつ加工効率にも優れる点で、スパッタリング加工としては、プラズマ、イオンビーム、レーザービームから選択される1種以上を用いることが好ましく、さらにイオンビームとしてはクラスターイオンビーム、レーザービームとしては超短パルスレーザー、を用いることがそれぞれ好ましい。

[0048] さらに、上記の表面加工の前および／または後には、結晶成長面にイオンを侵入させることによって機械研磨および／またはスパッタリング加工による結晶成長面の表面乱れを解消することが好ましい。イオンを侵入させる方法としては、たとえば浸炭法、プラズマ法等の方法が採用できる。

[0049] また、結晶成長面の表面乱れをさらに解消し、触媒材料と非触媒材料との界面を明確化する目的で、該結晶成長面に対して酸化処理、窒化処理、炭化処理から選択される1種以上の処理を施すことが好ましい。これにより所望されるカーボンナノ構造体以外の不純物の生成を抑制し、カーボンナノ構造体の製造効率を向上させることができる。ここで、たとえば酸化処理は酸素雰囲気下での熱処理等により行なうことができる。

[0050] カーボンナノ構造体を生成させた後の結晶成長面に対しては、たとえば化学的研磨、物理的研磨、スパッタリング加工から選択される1種以上を用いて再活性化処理が施されることが好ましい。結晶成長面を再活性化することによって触媒基材の再利用が可能となり、製造コストの低減が可能となる。

[0051] 本発明においてカーボンナノ構造体を成長させるための原料ガスとしては、プロパンガス、エチレンガス、アセチレンガス等の炭化水素系ガス、メチルアルコールガス、

エチルアルコールガス等のアルコール系ガス、一酸化炭素等、カーボンナノ構造体の製造に対して一般的に用いられるガスを用いることができる。触媒基材を構成する材料として、たとえば比較的変形温度の低い材料を使用する場合には、より低温でカーボンナノ構造体の生成が可能なアルコール系ガスが好ましく用いられる。

[0052] ここで、生成したカーボンナノ構造体は水素ガス等により分解する場合があるため、結晶成長面近傍においては、生成するカーボン結晶を実質的に変質させないガスをキャリアガスとして供給することが好ましい。好ましいキャリアガスとしては、たとえばアルゴン、窒素等の不活性ガスが挙げられる。

[0053] 触媒基材に接触させるガスの供給条件は、結晶成長面近傍と非結晶成長面近傍とで同一とされても良いが、両者を異なる条件として触媒材料に対するカーボンの溶解とカーボン結晶の析出とが触媒基材表面の別個の部位で発生するように制御することが好ましい。たとえば、非結晶成長面近傍に原料ガスを接触させ、結晶成長面近傍にカーボンソースを含まないキャリアガスを接触させる場合、結晶成長面に対して供給されるカーボンは、非結晶成長面から供給され、触媒基材内部を移動して結晶成長面に達したカーボンのみであるため、結晶成長面近傍の雰囲気ガス中にカーボンが存在する場合に発生し易い不純物の生成を抑制し、より高純度のカーボンナノ構造体を生成させることができる一方、結晶成長面には常に高濃度のカーボンが供給されるため、高い製造効率も得ることができる。この場合、結晶成長面近傍に原料ガスが供給されず、結晶成長面においては表面から触媒材料内部に向かってカーボンの侵入による圧力がかかることがないため、カーボンは結晶成長面近傍で過飽和状態になり、カーボン結晶として析出することができる。

[0054] 本発明において使用されるガスとしては、たとえば1種の原料ガスのみ、または原料ガスおよびキャリアガスの2種とする組み合わせ、等が採用できるが、3種以上のガスを組み合わせて用いても良い。具体的には、結晶成長面近傍以外の部位における触媒材料に対して原料ガスを接触させるとともに、結晶成長面近傍にカーボンナノ構造体の成長を促進する第1のキャリアガスを供給し、さらに生成させたカーボンナノ構造体を移動させるための第2のキャリアガスを供給する組み合わせや、原料ガス自体および触媒基材と原料ガスとの接触部位からのカーボンの析出を抑制するガスと、原

料ガスとの組み合わせ等が採用され得る。

- [0055] また、2種以上の雰囲気ガスが供給される場合、該雰囲気ガスはそれぞれ異なる圧力で触媒基材に接触するよう供給されることができる。この場合、雰囲気ガスの圧力差によってカーボンナノ構造体の成長速度や生成させるカーボンナノ構造体の層数等の構造をコントロールすることができる。
- [0056] 特に、触媒基材と原料ガスとの接触部位における雰囲気ガスの圧力が、結晶成長面近傍の雰囲気ガスの圧力よりも高くなるように設定される場合、原料ガスの熱分解によって生じたカーボンが触媒材料内部に対してより効率良く取り込まれるため好ましい。
- [0057] また、雰囲気ガスのうち1種以上が大気圧以上の圧力で触媒基材に接触するよう供給されることも好ましい。原料ガスが大気圧以上の圧力で触媒基材に接触する場合、触媒材料内部により効率的にカーボンが取り込まれる。また結晶成長面近傍の雰囲気ガスの圧力と原料ガス供給側の雰囲気ガスの圧力とが同等となるように設定することにより、触媒基材の変形を抑制することができる。
- [0058] また、触媒基材表面において原料ガスと接触する触媒材料の表面積が、結晶成長面の表面積より大きくなるように設定されることも好ましい。この場合、原料ガスの熱分解により生じたカーボンがより高濃度で結晶成長面に供給されるため、カーボンナノ構造体の製造効率が良好となる。
- [0059] 本発明においては、カーボン結晶を成長させる前またはカーボン結晶を成長させる際に、触媒材料の少なくとも結晶成長面に対して還元性ガスを接触させることが好ましい。触媒基材の作製工程、結晶成長面に対する表面加工工程等を経た触媒材料の結晶成長面は酸化されている場合があるが、還元性ガスを接触させることによって結晶成長面の金属酸化物層を除去し、カーボンナノ構造体をより均一な形状で生成させることができる。還元性ガスを接触させる方法としては、たとえば水素ガス等を含む雰囲気ガスを供給し、該雰囲気ガスを結晶成長面に接触させる方法等が採用できる。
- [0060] 本発明におけるカーボンナノ構造体の生成温度は特に限定されず、適用される触媒基材の性状や原料ガスの種類等によって適宜選択されれば良いが、たとえば500

～960℃程度に設定されることができる。但し製造条件によっては触媒材料が変形する場合がある他、触媒材料表面に不純物が付着して触媒材料の合金化や化合物化等が生じ、触媒活性が低下するという変質が起こる場合がある。触媒材料の結晶成長面が変形または変質した場合、所望の形状を有するカーボンナノ構造体を確実に成長させることが困難となるため、カーボンナノ構造体の生成温度は触媒基材を変形または変質させない温度以下に設定されることが好ましい。たとえばFeを含む触媒材料を使用する場合、カーボンナノ構造体の生成温度は、Fe(鉄)の $A_1$ 変態温度(たとえば純鉄の $A_1$ 変態温度である723℃)以上、特に850℃以上に設定されることが好ましい。

[0061] 本発明のカーボンナノ構造体の製造方法は、触媒基材の非結晶成長面側からカーボンを供給して触媒材料中の少なくとも一部のカーボンを飽和状態にする工程と、結晶成長面からカーボン結晶を成長させる工程とを含むことが好ましい。この場合、結晶成長面に高濃度のカーボンが供給された状態でカーボン結晶を成長させるため、得られるカーボンナノ構造体の形状の均一性および製造効率を向上させることができる。具体的には、結晶成長面近傍の温度をカーボン結晶の生成温度より高くするとともに非結晶成長面に原料ガスを接触させて触媒基材内部にカーボンを供給する工程により触媒材料中のカーボンを飽和状態にし、その後結晶成長面近傍の温度をカーボン結晶の生成温度以下に低下させる工程により結晶成長面からカーボン結晶を成長させる方法等が好ましく採用できる。結晶成長面近傍の温度は、たとえば結晶成長面近傍に加熱源を設ける等の方法により制御できる。

[0062] 本発明においてカーボンナノ構造体を製造する方法について以下に説明する。図5は、カーボンナノ構造体の製造装置の例を示す図である。加熱装置である電気炉、ガス導入・排気系、成長温度制御系、真空制御系、ガス流量計等を備えた耐熱耐圧熱処理炉管51に、触媒材料52と非触媒材料53とからなる触媒基材54を挿入し、シール材55で隙間を塞いだ状態で該触媒基材54を耐熱耐圧熱処理炉管51に固定する。触媒基材54およびシール材55によって、耐熱耐圧熱処理炉管51は、結晶成長面側の空間と非結晶成長面側の空間とに分離される。非結晶成長面側の空間には、たとえば隔壁56を設け、矢印の方向に流れるように原料ガスを供給する。結晶成



長面側の空間にはキャリアガスを供給する。非結晶成長面側の空間に供給された原料ガスの熱分解によって生じたカーボンは、触媒基材54中の触媒材料52の内部を移動して結晶成長面57に達し、結晶成長面57からカーボン結晶として析出して、カーボンナノ構造体58が成長する。

[0063] 図6は、本発明に使用される触媒基材の構成例を示す図である。加熱装置である電気炉、ガス導入・排気系、成長温度制御系、真空制御系、ガス流量計等を備えた耐熱耐圧熱処理炉管61の中に、触媒材料62と非触媒材料63とからなる触媒基材64が挿入されている。触媒基材64の非結晶成長面側に接して非触媒材料からなる多孔体65が形成され、該触媒基材64はシール材66によって耐熱耐圧熱処理炉管61に固定されている。触媒基材64およびシール材66で隙間を塞ぐことによって、耐熱耐圧熱処理炉管61が結晶成長面側の空間と非結晶成長面側の空間に分離されている。非結晶成長面側の空間に原料ガスが矢印の方向の流れで供給され、原料ガスの熱分解によって生じたカーボンは、多孔体65の孔部を通過して触媒基材64の触媒材料62の内部を移動し、結晶成長面に達してカーボン結晶として析出し、カーボンナノ構造体67が成長する。

[0064] 本発明においては、カーボンナノ構造体をより高効率に生成させる目的で、カーボンを含む原料ガスをイオン化して触媒材料に接触させることも好ましい。原料ガスをイオン化し、イオン化したカーボンを電界により加速して触媒材料に衝突させることにより、触媒材料に対するカーボンの溶解性を向上させ、原料ガスと触媒材料との接触面から触媒材料のより深い部位にまでカーボンを浸透させることができる。これにより、結晶成長面に高濃度のカーボンが供給され、カーボンナノ構造体の製造効率を向上させることができる。原料ガスをイオン化して触媒材料に接触させる方法としては、たとえばプラズマ浸炭処理等が採用され得る。プラズマ浸炭処理は、たとえばカーボンソースを含むガスとキャリアガスとの混合ガス等からなる原料ガスを供給した炉管と触媒基材との間に電圧を印加してグロー放電させ、原料ガスのプラズマを発生させることによって原料ガスをイオン化する方法等が採用できる。

[0065] 図7は、プラズマ浸炭装置を備えたカーボンナノ構造体の製造装置の例を示す図である。加熱装置である電気炉、ガス導入・排気系、成長温度制御系、真空制御系、

ガス流量計等を備えた耐熱耐圧熱処理炉管71からなる製造装置の中に、触媒材料72と非触媒材料73とからなる触媒基材74が挿入され、耐熱耐圧熱処理炉管71で形成される空間が該触媒基材74によって結晶成長面側の空間と非結晶成長面側の空間とに分離されている。非結晶成長面側には陽極75が配置されている。たとえばプロパンガス、メタンガス、エチレンガス、水素ガス、アルゴンガス等の混合ガスを原料ガスとして非結晶成長面側の空間に供給し、触媒基材74を陰極として陽極75と触媒基材74との間に電圧を印加することにより、グロー放電によってプラズマを発生させ、原料ガスの分解によって生じるカーボンをイオン化させた状態で非結晶成長面に供給する。

[0066] 本発明に用いられるカーボンナノ構造体の製造装置は、たとえば精製ガスの供給機構等が設けられることによってカーボンナノ構造体の生成後の分解ガス等を含む原料ガスを精製できる構成とされていても良い。また本発明により生成したカーボンナノ構造体は、帯電させて静電気力等により回収されることが好ましい。

[0067] 本発明の方法によって製造されるカーボンナノ構造体は、均一な形状でかつ高純度であり、たとえば電子回路、高強度複合材料、電線材料、クッション材料等種々の用途に好適に適用され得る。

[0068] <実施例>

以下、実施例を挙げて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0069] (実施例1)

(1)触媒基材の作製

本実施例においては図1に示す方法で触媒基材を作製した。非触媒材料12としての外径が60mm、内径が40mmのAg(銀)パイプの内側に、触媒材料11としての外径が40mmのFe(鉄)棒を挿入して得られた複合材料13を(図1(A))、外径が1.2mmになるまで引抜ダイス14によって伸線加工し、線材1を得た(図1(B))。線材1を長さ1mごとに切断して束ね、空隙が生じないようにAgのスペーサーで隙間を埋めながら、非触媒材料15としての外径60mm、内径40mmのAgパイプに充填して複合材料16を形成し(図1(C))、該複合材料16を引抜ダイス14に通して直径約1.2mm

mになるまで伸線加工し、線材2を得た(図1(D))。線材1から線材2を得る工程を繰り返し、最終的に、Feの外径が3nmに設定され、触媒材料と非触媒材料とからなる複数の触媒構造体が束ねられてなる直径30mmの集合体を得た。該複合体を長さ1mmに切断し、両端の切断面(両端面)をバフ研磨で研磨した。

[0070] 触媒材料であるFe部分の構造が両端面に円形状で露出するようにクラスターイオンビームを用いて該両端面をラテラルスパッタリング加工し、触媒材料11としてのFe部分が非触媒材料12としてのAg部分の中に多数配置された触媒基材17を作製した(図1(E))。

[0071] 形成した触媒基材から無作為に選択した $0.1\mu\text{m}$ 四方の範囲内の結晶成長面を走査型電子顕微鏡で観察し、各触媒構造体における触媒材料の断面積を算出し、触媒構造体ごとの該断面積のばらつきを、以下の式、
$$\text{CV}(\%) = \frac{\text{全測定値の標準偏差}}{\text{全測定値の平均値}} \times 100$$
により求めた。その結果、結晶成長面における触媒材料の断面積のばらつきは、CV(%)で5%以下であった。

[0072] (2)カーボンナノ構造体の製造

上記で得た触媒基材を用い、カーボンナノ構造体としてのカーボンナノチューブを製造した。加熱装置である電気炉、ガス導入・排気系、成長温度制御系、真空制御系、ガス流量計等を備えた耐熱耐圧熱処理炉管に、触媒材料および非触媒材料からなる触媒基材を挿入した。耐熱耐圧熱処理炉管にアルゴンガスを流しながら耐熱耐圧熱処理炉管内の温度を $850^{\circ}\text{C}$ に設定した。その後、エタノールガスを流しながら1時間放置し、さらに徐々に $500^{\circ}\text{C}$ まで温度を下げ、エタノールガスの供給を止めた後、室温まで冷却した。

[0073] その結果、結晶成長面からの繊維状カーボンの生成が確認された。また触媒基材および生成した繊維状カーボンを走査型電子顕微鏡で観察したところ、該繊維状カーボンは触媒材料の結晶成長面から成長していることが確認された。さらに繊維状カーボンを透過型電子顕微鏡で観察したところ、繊維状カーボンはカーボンナノチューブであり、アモルファスカーボン、グラファイト、触媒材料等の不純物は殆ど含まれていないことが確認された。

[0074] 触媒基材を電子顕微鏡観察した後、耐熱耐圧熱処理炉管内に入れ、上記と同様の条件で再度カーボンナノチューブの生成を試みたが、触媒基材表面の汚れ等によりカーボンナノチューブは生成しなかった。そこで、結晶成長面をエキシマレーザーでスパッタリングした後、上記と同様の条件で再度カーボンナノチューブの生成を試みたところ、カーボンナノチューブを生成させることができた。

[0075] (実施例2)

(1) 触媒基材の作製

外径が60mm、内径が50mmのAg(銀)パイプの内側に、外径が50mm、内径が45mmのFe(鉄)パイプを挿入し、さらにその内側に外径が45mmのAg棒を挿入した。得られた複合金属材料を外径が1.2mmになるまで引拔ダイスによって伸線加工し、線材1を得た。線材1を長さ1mごとに切断して束ね、空隙が生じないようにAgのスペーサーで隙間を埋めながら外径が60mm、内径が40mmのAgパイプに充填し、直径1.2mmになるまで引拔ダイスによって伸線加工し、線材2を得た。線材1から線材2を得る工程を繰り返し、最終的に、Feの外径が7nmに設定された複数の触媒構造体が束ねられてなる直径30mmの集合体を得た。該集合体を長さ0.2mmに切断し、両端の切断面(両端面)をバフ研磨等で機械研磨した。

[0076] その後、イオン注入装置を用いて、研磨面に対して炭素イオンを打ち込んだ。触媒材料であるFe部分の構造が両端面にリング形状で露出するように、エキシマレーザーおよびクラスターイオンビームを用いて該両端面を平坦化加工した。その後、集合体の片端面に厚さ1 $\mu$ mのFe膜を形成し、Fe膜形成側の端面を非結晶成長面、Feを形成していない側の端面を結晶成長面とする触媒基材を作製した。

[0077] (2) カーボンナノ構造体の製造

上記で得た触媒基材を用い、図5の製造装置によって、カーボンナノ構造体としてのカーボンナノチューブを製造した。加熱装置である電気炉、ガス導入・排気系、成長温度制御系、真空制御系、ガス流量計等を備えた耐熱耐圧熱処理炉管51を、挿入された触媒基材54およびシール材55によって結晶成長面側の空間と非結晶成長面側の空間とに分離した。触媒材料52は結晶成長面側と非結晶成長面側の両空間に露出しており、結晶成長面においては直径が7nmに設定された円形状を有し、非

結晶成長面はその全面に触媒材料であるFe膜が露出している。触媒基材54のFe膜形成側、すなわち非結晶成長面側にアセチレンガスと水素ガスを供給しながら、耐熱耐圧熱処理炉管51内の温度を870℃に設定した。一方結晶成長面側にはキャリアガスとしてアルゴンガスを供給した。

[0078] その結果、結晶成長面からの繊維状カーボンの生成が確認された。また触媒基材54および生成した繊維状カーボンを走査型電子顕微鏡で観察したところ、該繊維状カーボンは触媒材料の結晶成長面から成長していることが確認された。さらに繊維状カーボンを透過型電子顕微鏡で観察したところ、繊維状カーボンはカーボンナノチューブであり、アモルファスカーボン、グラファイト、触媒材料等の不純物は殆ど含まれていないことが確認された。

[0079] 触媒基材を電子顕微鏡観察した後、耐熱耐圧熱処理炉管51内に入れ、上記と同様の条件で再度カーボンナノチューブの生成を試みたが、触媒基材表面の汚れ等によりカーボンナノチューブは生成しなかった。そこで、結晶成長面をクラスターイオンビームでスパッタリングした後、上記と同様の条件で再度カーボンナノチューブの生成を試みたところ、カーボンナノチューブを生成させることができた。

[0080] (実施例3)

(1)触媒基材の作製

本実施例においては図2に示す方法で触媒基材を作製した。すなわち、非触媒材料201としての外径40mmのAg棒を回転させながら、該Ag棒の外周に、蒸着源202および203からFeとAgとを同時に蒸着し(図2(A))、触媒材料204としての厚さ1  $\mu$  mのFeと非触媒材料205としての厚さ5  $\mu$  mのAg層とをそれぞれ10層有する渦巻き形状の複合材料206を形成した(図2(B))。さらに、最外周の外径が60mmとなるように非触媒材料207としてのAg層を形成させて複合材料208を作製した(図2(C))。

[0081] 得られた複合材料208を引抜ダイス209に通して外径が1.2mmになるまで伸線加工し、線材1を得た(図2(D))。線材1を長さ1mごとに切断して束ね、空隙が生じないようにAgのスペーサーで隙間を埋めながら、非触媒材料210としての外径が60mm、内径が40mmのAgパイプに充填して複合材料211を形成した(図2(E))。得

られた複合材料211を引抜ダイス209に通して直径が約1.2mmになるまで伸線加工し、線材2を得た(図2(F))。線材1から線材2を得る工程を繰り返し、最終的にFe層の厚みが2nmに設定された複数の触媒構造体が束ねられてなる直径10mmの集合体を得た。該集合体を長さ0.5mmに切断し、両端の切断面(両端面)をバフ研磨等で機械研磨した。

[0082] 触媒材料であるFe部分の構造が両端面に渦巻き形状で露出するようにクラスターイオンビームを用いて該両端面を平坦化加工し、非触媒材料207の中に触媒材料を含む複合材料206が多数配置された触媒基材212を作製した(図2(G))。

[0083] (2)カーボンナノ構造体の製造

上記で得た触媒基材を用い、図5に示す製造装置で、カーボンナノ構造体としてのカーボンナノチューブを製造した。加熱装置である電気炉、ガス導入・排気系、成長温度制御系、真空制御系、ガス流量計等を備えた耐熱耐圧熱処理炉管51を、挿入された触媒基材54およびシール材55で、結晶成長面側の空間と非結晶成長面側の空間とに分離した。非結晶成長面側の空間にアセチレンガスをアルゴンガスとともに供給しながら、耐熱耐圧熱処理炉管51内の温度を840℃に設定した。一方結晶成長面側の空間には、キャリアガスとしてアルゴンガスを供給した。

[0084] その結果、結晶成長面からの繊維状カーボンの生成が確認された。また触媒基材54および生成した繊維状カーボンを走査型電子顕微鏡で観察したところ、該繊維状カーボンは触媒材料の結晶成長面から成長していることが確認された。さらに繊維状カーボンを透過型電子顕微鏡で観察したところ、繊維状カーボンはカーボンナノチューブであり、アモルファスカーボン、グラファイト、触媒材料等の不純物は殆ど含まれていないことが確認された。

[0085] 触媒基材54を電子顕微鏡観察した後、耐熱耐圧熱処理炉管51内に入れ、上記と同様の条件で再度カーボンナノチューブの生成を試みたが、触媒基材表面の汚れ等によりカーボンナノチューブは生成しなかった。そこで、触媒基材表面をクラスターイオンビームでスパッタリングした後、上記と同様の条件で再度カーボンナノチューブの生成を試みたところ、カーボンナノチューブを生成させることができた。

[0086] (実施例4)

### (1) 触媒基材の作製

外径が60mm、内径が50mmのAg-Au(銀-金)合金パイプの内側に、外径が50mm、内径が45mmのFe(鉄)パイプを挿入し、さらにその内側に外径が45mmのAg-Au合金棒を挿入した。得られた複合材料を外径が1.2mmになるまで引拔ダイスによって伸線加工し、線材1を得た。線材1を長さ1mごとに切断して束ね、空隙が生じないようにAg-Au合金のスペーサーで隙間を埋めながら外径が60mm、内径が40mmのAg-Auパイプに充填し、直径が約1.2mmになるまで引拔ダイスによって伸線加工し、線材2を得た。線材1から線材2を得る工程を繰り返し、最終的にFeの外径が20nmに設定された複数の触媒構造体が束ねられてなる直径5mmの集合体を得た。該集合体を長さ2mmに切断し、両端の切断面(両端面)をバフ研磨等で機械研磨した。

[0087] 触媒材料であるFe部分が両端面にリング形状で露出するようにクラスターイオンビーム等を用いて両端面を平坦化加工し、さらに片端面に厚さ2 $\mu$ mのFe膜を形成し、Fe膜形成側の端面を非結晶成長面、Fe膜を形成していない側の端面を結晶成長面とした触媒基材を作製した。

### [0088] (2) カーボンナノ構造体の製造

上記で得た触媒基材を用い、図5に示す製造装置によって、カーボンナノ構造体としてのカーボンナノチューブを製造した。加熱装置である電気炉、ガス導入・排気系、成長温度制御系、真空制御系、ガス流量計等を備えた耐熱耐圧熱処理炉管51を、挿入された触媒基材54およびシール材55で結晶成長面側の空間と非結晶成長面側の空間に分離した。非結晶成長面側の空間に、プロパンガスとアルゴンガスの比率が1:4である混合雰囲気ガスを1.5気圧で流しながら、耐熱耐圧熱処理炉管51内の温度を960℃に設定した。一方結晶成長面側には、キャリアガスとしてアルゴンガスを供給した。その後、雰囲気ガスの圧力を保持したまま、アセチレンガスの比率がゼロになるように、アセチレンガスの供給比率を徐々に下げた。

[0089] その結果、結晶成長面からの繊維状カーボンの生成が確認された。また触媒基材54および生成した繊維状カーボンを走査型電子顕微鏡で観察したところ、該繊維状カーボンは触媒材料の結晶成長面から成長していることが確認された。さらに繊維状

カーボン透過型電子顕微鏡で観察したところ、繊維状カーボンはカーボンナノチューブであり、アモルファスカーボン、グラファイト、触媒材料等の不純物は殆ど含まれていないことが確認された。

[0090] 触媒基材54を電子顕微鏡観察した後、耐熱耐圧熱処理炉管51内に入れ、上記と同様の条件で再度カーボンナノチューブの生成を試みたが、触媒基材表面の汚れ等によりカーボンナノチューブは生成しなかった。そこで、触媒基材表面をクラスターイオンビームでスパッタリングした後、上記と同様の条件で再度カーボンナノチューブの生成を試みたところ、カーボンナノチューブを生成させることができた。

[0091] (実施例5)

(1) 触媒基材の作製

外径が60mm、内径が50mmのAg(銀)パイプの内側に、外径が50mm、内径が45mmのFe(鉄)パイプを挿入し、さらにその内側に外径が45mmのAg棒を挿入した。得られた複合金属材料を外径が1.2mmになるまで引拔ダイスによって伸線加工し、線材1を得た。線材1を長さ1mごとに切断して束ね、空隙が生じないようにAgのスペーサーで隙間を埋めながら外径が60mm、内径が40mmのAgパイプに充填し、直径が約1.2mmになるまで引拔ダイスによって伸線加工し、線材2を得た。線材1から線材2を得る操作を繰り返し、最終的にFeの外径が12nmに設定された複数の触媒構造体が束ねられてなる直径5mmの集合体を得た。該集合体を切断し、両端の切断面(両端面)をバフ研磨等で厚さが1mmになるように機械研磨した。

[0092] 触媒材料であるFe部分の構造が両端面にリング形状で露出するようにクラスターイオンビーム等を用いて両端面を平坦化処理し、触媒材料を露出させた。その後、約80  $\mu\text{m}$   $\phi$  の孔が多数空いた厚さ3mmのAg製多孔体を、非結晶成長面となる触媒基材の一方の端面に圧接し、加熱処理等により接合した。さらに結晶成長面となる他方の端面にイオンビーム照射等を行ない、両端面間の長さ、すなわち触媒基材の厚みが80  $\mu\text{m}$ になるまで触媒基材を薄膜化した。最後にクラスターイオンビームによって結晶成長面を平坦化加工して触媒材料の結晶成長面における表面荒れを除去し、触媒基材を作製した。

[0093] (2) カーボンナノ構造体の製造



上記で得た触媒基材を用い、図5に示す製造装置を用いて、カーボンナノ構造体としてのカーボンナノチューブを製造した。加熱装置である電気炉、ガス導入・排気系、成長温度制御系、真空制御系、ガス流量計、プラズマ浸炭装置等を備えた耐熱耐圧熱処理炉管51を、挿入された触媒基材54およびシール材55によって、結晶成長面側の空間と非結晶成長面側の空間とに分離した。非結晶成長面側の空間に880°Cでエチレンガスと水素ガスとを1:2の比で混合した原料ガスを約3Torr(約399Pa)になるように導入し、耐熱耐圧熱処理炉管51を陽極、触媒基材を陰極として、両極間に直流電圧を印加してグロー放電させてプラズマを発生させることにより、非結晶成長面から触媒材料内部にカーボンを浸透させた。一方、結晶成長面側には、アルゴンガスとH<sub>2</sub>ガスとの混合ガスを導入した後、H<sub>2</sub>ガスのみ供給を停止した。

[0094] その結果、結晶成長面からの繊維状カーボンの生成が確認された。また触媒基材54および生成した繊維状カーボンを走査型電子顕微鏡で観察したところ、該繊維状カーボンは触媒材料の結晶成長面から成長していることが確認された。さらに繊維状カーボンを透過型電子顕微鏡で観察したところ、繊維状カーボンはカーボンナノチューブであり、アモルファスカーボン、グラファイト、触媒材料等の不純物は殆ど含まれていないことが確認された。

[0095] (実施例6)

#### (1) 触媒基材の作製

本実施例においては、触媒基材を図6に示す構成で用いた。外径が36mm、内径が9mmのAg(銀)パイプの内側に、外径が9mm、内径が7mmのFe(鉄)パイプ(Fe純度:約4N(99.99%))を挿入し、さらにその内側に外径が7mmのAg棒を挿入した。得られた複合材料を外径が2mmになるまで引拔ダイスによって伸線加工し、線材1を得た。線材1を長さ1mごとに切断して束ね、空隙が生じないようにAgのスペーサーで隙間を埋めながら、外径が36mm、内径が9mmのAgパイプに充填し、直径が約1.2mmになるまで引拔ダイスによって伸線加工し、線材2を得た。線材1から線材2を得る工程を繰り返し、最終的にFeの外径が8nmに設定された複数の触媒構造体が束ねられてなる直径が20mmのAg基材中をFeが貫通した複合材料からなる集合体を得た。該集合体を切断し、両端の切断面(両端面)をバフ研磨等で厚さが50

$\mu\text{m}$ になるように研磨した。

[0096] 触媒材料であるFe部分の構造が露出するようにクラスターイオンビーム等を用いて一方の端面を平坦化加工し、リング形状の触媒材料を露出させた非結晶成長面とした。その後、約 $200\mu\text{m}\phi$ の穴が蓮根状にあいた厚さ3mmのAg製の多孔体65を触媒基材64の非結晶成長面に圧接した後、加熱等によって接合し、さらにWC(タングステンカーバイド)製基材で補強した。最後に、クラスターイオンビームを用い、触媒材料がリング形状で露出するように結晶成長面を平坦化加工し、多孔体65が形成された触媒基材64を作製した。

[0097] (2)カーボンナノ構造体の製造

上記で得た触媒基材を用い、図6に示す製造装置を用いてカーボンナノ構造体としてのカーボンナノチューブを製造した。加熱装置、ガス導入・排気系、成長温度制御系、真空制御系、ガス流量計、プラズマ浸炭装置等を備えた耐熱耐圧熱処理炉管61を、挿入した触媒基材64およびシール材66で、非結晶成長面側の空間と結晶成長面側の空間とに分離した。

[0098] 非結晶成長面側の空間に、 $860^{\circ}\text{C}$ で水素ガス、メタンガス、アルゴンガスを2:1:2の比で混合した原料ガスを、約4Torr(約532Pa)になるように充填し、耐熱耐圧熱処理炉管を陽極、触媒基材を陰極として、両極間に直流電圧を印加してグロー放電させてプラズマを発生させることにより、多孔体65を介して非結晶成長面側から触媒材料62の内部にカーボンを浸透させた。結晶成長面側の空間に、水素ガスとアルゴンガスを含むキャリアガスを充填し、カーボンナノ構造体67としてのカーボンナノチューブを生成させた後、水素ガスの供給を止め、結晶成長面側の空間にアルゴンガスのみを供給した。

[0099] その結果、結晶成長面からの繊維状カーボンの生成が確認された。また触媒基材および生成した繊維状カーボンを走査型電子顕微鏡で観察したところ、該繊維状カーボンは触媒材料の結晶成長面から成長していることが確認された。さらに繊維状カーボンを透過型電子顕微鏡で観察したところ、繊維状カーボンはカーボンナノチューブであり、アモルファスカーボン、グラファイト、触媒材料等の不純物は殆ど含まれていないことが確認された。

[0100] 本実施例においては、カーボンナノチューブを生成させる際に、非結晶成長面および結晶成長面に水素ガスを供給することにより、露出した触媒材料表面の酸化鉄層が還元され、触媒材料内部へのカーボンの浸透、および結晶成長面からのカーボン結晶の析出が促進される。

[0101] (実施例7)

(1) 触媒基材の作製

外径が36mm、内径が18mmのAg(銀)パイプの内側に、外径が18mm、内径が14mmのFe(鉄)パイプ(Fe純度:約5N(99.999%)以上)を挿入し、さらにその内側に外径が14mmのAg棒を挿入した。得られた複合材料を外径が2mmになるまで引抜ダイスによって伸線加工し、線材1を得た。線材1を長さ1mごとに切断して束ね、空隙が生じないようにAgのスペーサーで隙間を埋めながら、外径が36mm、内径が18mmのAgパイプに充填し、直径が約2mmになるまで引抜ダイスによって伸線加工し、線材2を得た。線材1から線材2を得る工程を繰り返し、最終的にFeの外径が約8nmに設定された複数の触媒構造体が束ねられてなる直径20mmのAg基材中をFeが貫通した複合材料からなる集合体を得た。

[0102] 該集合体を切断し、両端の切断面(両端面)をバフ研磨等で厚さが約40  $\mu$ mになるように研磨した。その後、クラスターイオンビーム等を用いて、触媒材料がリング形状で露出するように非結晶成長面を平坦化加工し、さらに非結晶成長面にFe膜を約5  $\mu$ mの厚さで形成した。結晶成長面となる端面をクラスターイオンビームで研磨して触媒基材の厚さが約10  $\mu$ mとなるようにスパッタリング加工するとともに触媒材料がリング形状で露出するように結晶成長面を平坦化加工した。以上により触媒基材を作製した。

[0103] (2) カーボンナノ構造体の製造

上記で得た触媒基材を用い、図7に示す製造装置を用いてカーボンナノ構造体としてのカーボンナノチューブを製造した。加熱装置である電気炉、ガス導入・排気系、成長温度制御系、真空制御系、ガス流量計およびプラズマ浸炭装置等を備えた耐熱耐圧熱処理炉管71からなる製造装置を、挿入された触媒基材74によって非結晶成長面側の空間と結晶成長面側の空間とに分離した。非結晶成長面側の空間には

陽極75を設置した。触媒材料72は、非結晶成長面側および結晶成長面側に露出している。製造装置内の温度を850℃に設定し、陽極75と、負極とした触媒基材74との間に直流電圧を印加し、グロー放電の電流密度が約0.2mA/cm<sup>2</sup>になるように、メタンガス:プロパンガス:水素ガス:アルゴンガスを1:1:1:1の比で混合した原料ガスを約6~8×10<sup>2</sup>Pa程度(約5~6Torr)で供給し、グロー放電させることによってプラズマを発生させ、触媒基材のFe膜形成側の面、すなわち非結晶成長面にイオン化したカーボンを供給した。

[0104] 一方、結晶成長面側には、水素ガスおよびアルゴンガスを含むキャリアガスを充填し、結晶成長面の酸化鉄層を還元した後、水素ガスの供給を止めて、アルゴンガスのみを充填し、カーボンナノ構造体76を生成させた。触媒基材の変形を抑制するため、結晶成長面側の空間におけるガス圧は、非結晶成長面側の空間のガス圧とほぼ等しくなるように設定した。

[0105] その結果、結晶成長面からの繊維状カーボンの生成が確認された。グロー放電させる際の電圧印加のために触媒基材74が帯電されたことにより繊維状カーボンも帯電しているため、この帯電を利用して巻き取りロールに引き付けて巻き取り回収した。

[0106] 触媒基材および生成した繊維状カーボンを走査型電子顕微鏡で観察したところ、該繊維状カーボンは触媒材料の結晶成長面から成長していることが確認された。さらに繊維状カーボンを透過型電子顕微鏡で観察したところ、繊維状カーボンはカーボンナノチューブであり、アモルファスカーボン、グラファイト、触媒材料等の不純物は殆ど含まれていないことが確認された。

[0107] (比較例)

フェロセンの熱分解により生成させた、平均粒径が約10nmのFe微粒子をアルミナ基材上に担持した触媒基材を耐熱耐圧熱処理炉管中に挿入した他は、実施例1と同様の方法で加熱処理を行なったところ、断面形状がリング形状のカーボンナノチューブを生成させることはできたが、得られたカーボンナノチューブを透過型電子顕微鏡で観察したところ、Fe微粒子、アモルファスカーボン、グラファイト等の不純物の存在が確認された。さらに、比較例の方法では触媒形状を任意に変えることができないため、渦巻き形状や波形状の断面を有するカーボンナノチューブを成長させることは

できない。

[0108] これら実施例および比較例の結果より、本発明の方法を用いることにより所望の形状を有するカーボンナノ構造体を均一かつ高純度で得られることが分かる。

[0109] 今回開示された実施の形態および実施例はすべての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は上記した説明ではなくて請求の範囲によって示され、請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。

#### 産業上の利用可能性

[0110] 本発明によれば、縮径加工を採用することにより所望の形状の結晶成長面を有する触媒基材が比較的容易な操作で効率良く形成されるため、均一な形状を有するカーボンナノ構造体を高純度で製造することが可能となるとともに製造コストの低減も可能である。

## 請求の範囲

- [1] 触媒材料(11)を含む触媒基材(17)の結晶成長面から気相成長によってカーボン結晶を成長させるカーボンナノ構造体の製造方法であって、前記触媒基材(17)が縮径加工により形成される、カーボンナノ構造体の製造方法。
- [2] 前記触媒基材(17)が、前記結晶成長面を上面とする柱状の前記触媒材料(11)の側面の少なくとも一部に前記カーボン結晶の成長に対して実質的に触媒作用を有しない非触媒材料(12)が形成されてなる触媒構造体を複数配置した集合体として形成される、請求項1に記載のカーボンナノ構造体の製造方法。
- [3] 前記集合体の側面の少なくとも一部に非触媒材料(15)が形成され、かつ、前記結晶成長面における前記触媒材料(11)の表面積の前記触媒構造体ごとのばらつきが、CV10%以下である、請求項2に記載のカーボンナノ構造体の製造方法。
- [4] 前記触媒材料(11)が、Fe, Co, Mo, Niから選択される1種以上からなり、かつ、前記非触媒材料(12)が、Agおよび／またはAg含有合金からなる、請求項2に記載のカーボンナノ構造体の製造方法。
- [5] 酸化処理、窒化処理、炭化処理のうち少なくとも1つ以上によって、前記結晶成長面における前記触媒材料(11)と前記非触媒材料(12)との界面を明確化するための表面処理を行なう、請求項2に記載のカーボンナノ構造体の製造方法。
- [6] 気相法によって前記触媒材料(11)と前記非触媒材料(12)とを交互に積層することにより、多層構造を有する前記触媒基材(17)を形成する、請求項2に記載のカーボンナノ構造体の製造方法。
- [7] 前記縮径加工が、引拔加工、押出加工、ロール加工、鍛造加工の少なくともいずれかにより行なわれる、請求項1に記載のカーボンナノ構造体の製造方法。
- [8] 中実または中空の触媒材料(11)の縮径加工後における外径が、縮径加工前の $1 \times 10^{-6}\%$ 以上、1%以下となるように前記縮径加工が行なわれる、請求項1に記載のカーボンナノ構造体の製造方法。
- [9] 前記触媒材料(11)が結晶成長面において多層構造を有する、請求項1に記載のカーボンナノ構造体の製造方法。
- [10] 前記触媒材料(11)が結晶成長面において円形状、リング形状、角形状、渦巻き形

状、波形状、枝分かれ形状の少なくともいずれかの形状をなすように前記触媒基材(17)が形成される、請求項1に記載のカーボンナノ構造体の製造方法。

[11] 前記結晶成長面に対する表面加工として機械研磨加工および／またはスパッタリング加工が施される、請求項1に記載のカーボンナノ構造体の製造方法。

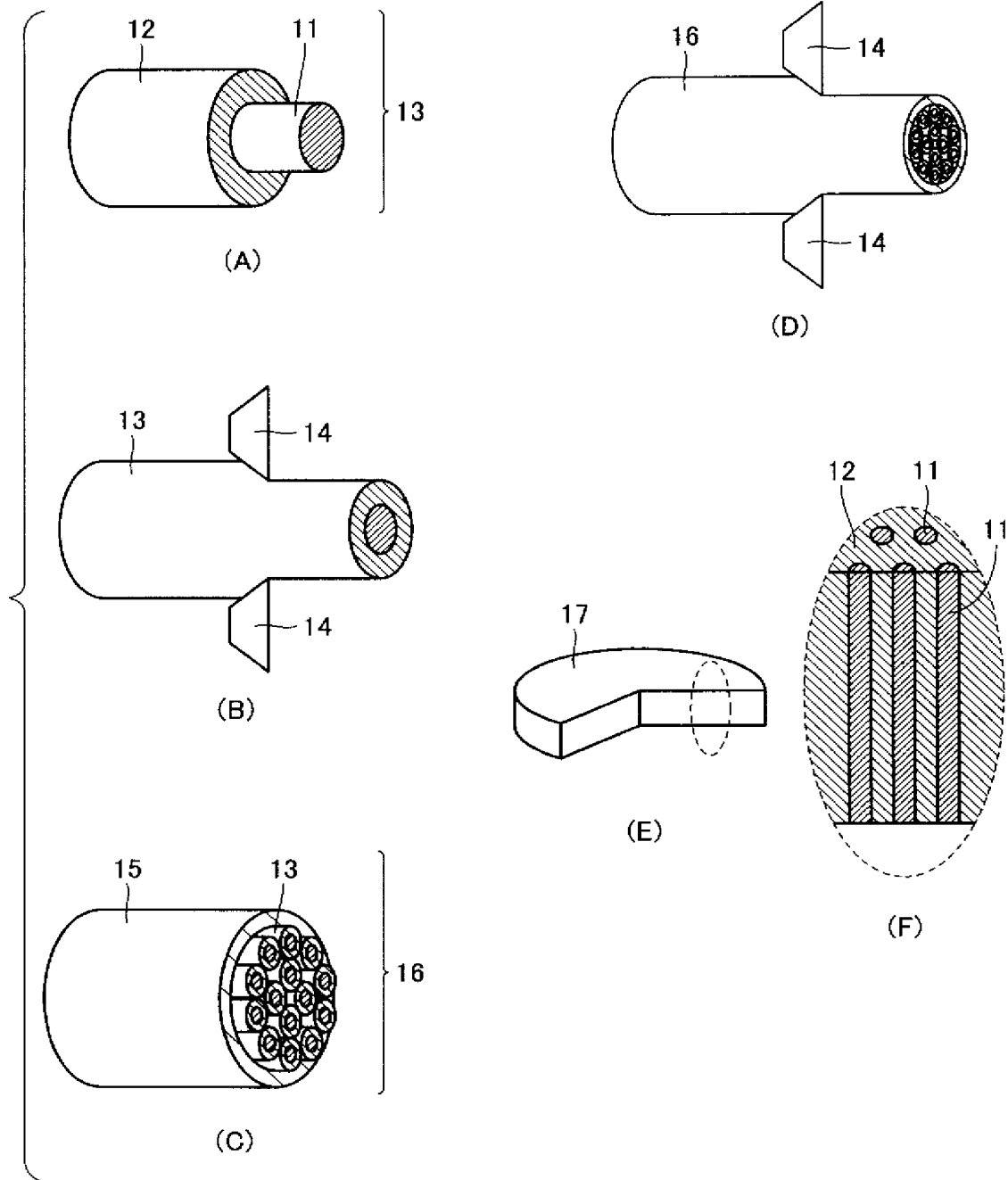
[12] 前記表面加工の前および／または後に、前記触媒材料(11)にイオンを侵入させる、請求項11に記載のカーボンナノ構造体の製造方法。

[13] 前記触媒基材(17)の非結晶成長面からカーボンを供給して前記触媒材料(11)中のカーボンの少なくとも一部を飽和状態にする工程と、前記結晶成長面からカーボン結晶を成長させる工程とを含む、請求項1に記載のカーボンナノ構造体の製造方法。

[14] カーボン結晶を成長させる前またはカーボン結晶を成長させる際に前記触媒材料(11)の少なくとも結晶成長面に還元性ガスを接触させる、請求項1に記載のカーボンナノ構造体の製造方法。

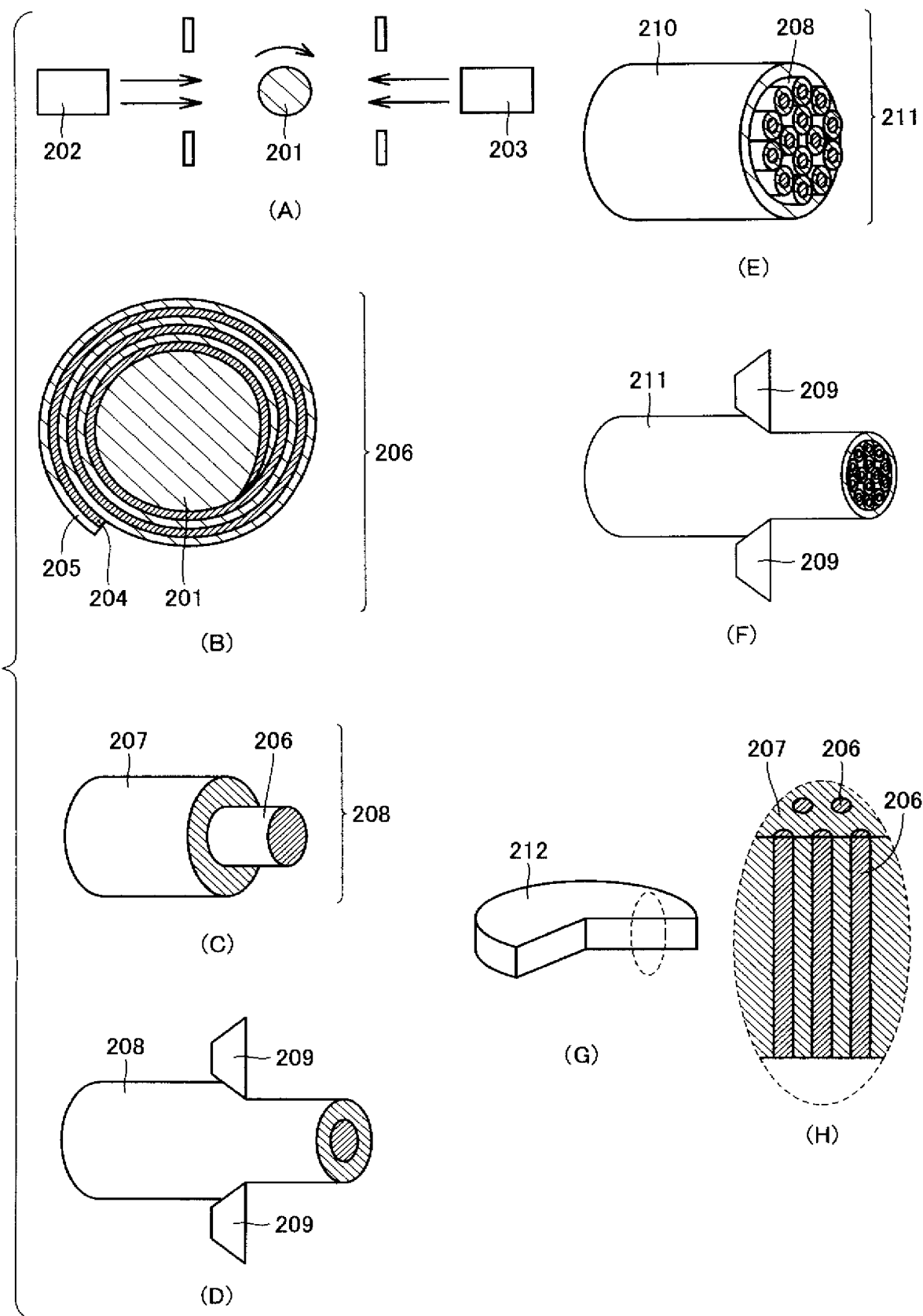
[15] 前記触媒基材(17)に対し、原料ガスおよび／またはカーボンをイオン化して接触させる、請求項1に記載のカーボンナノ構造体の製造方法。

[図1]

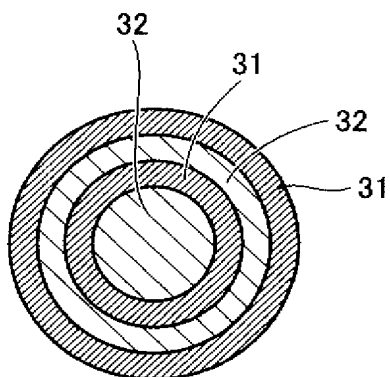




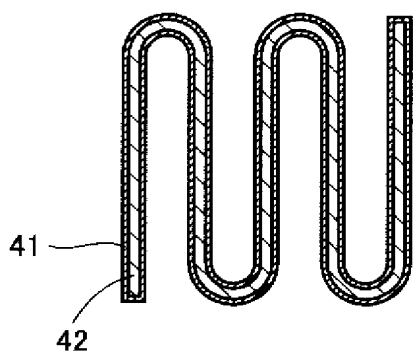
[図2]



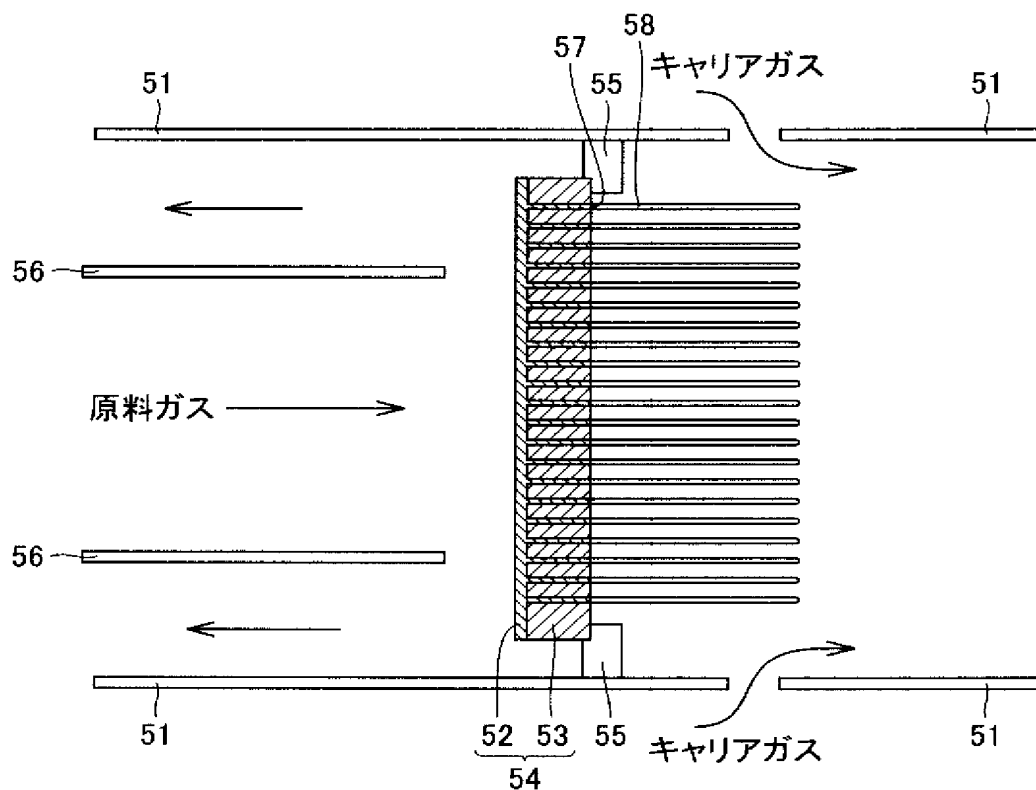
[図3]



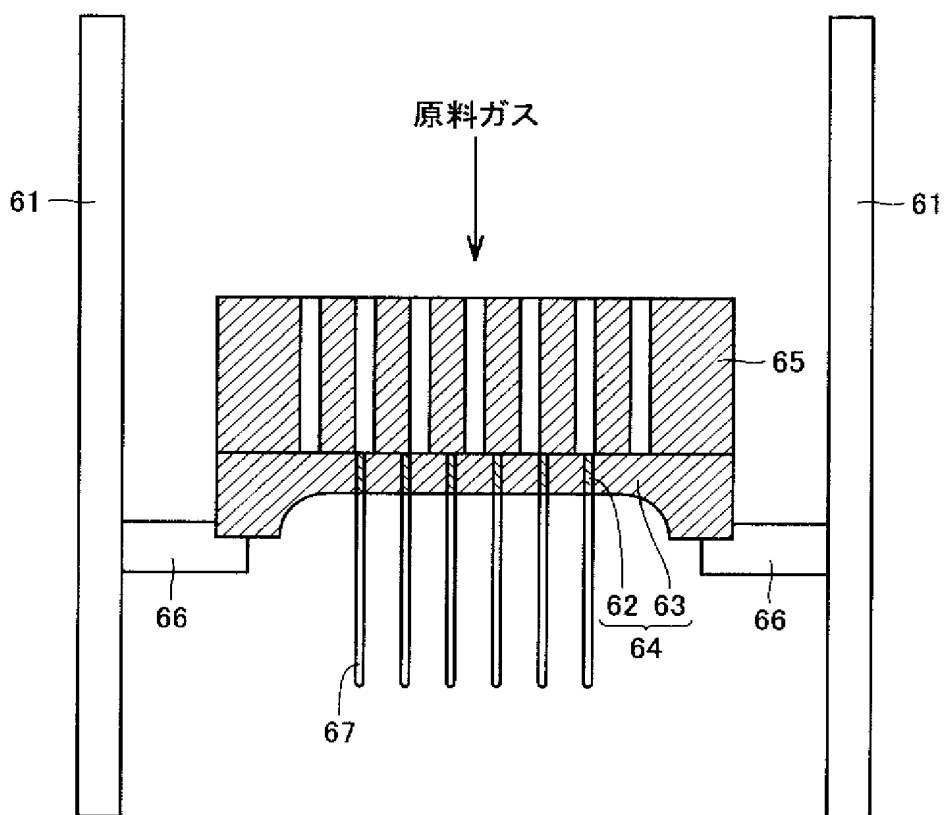
[図4]



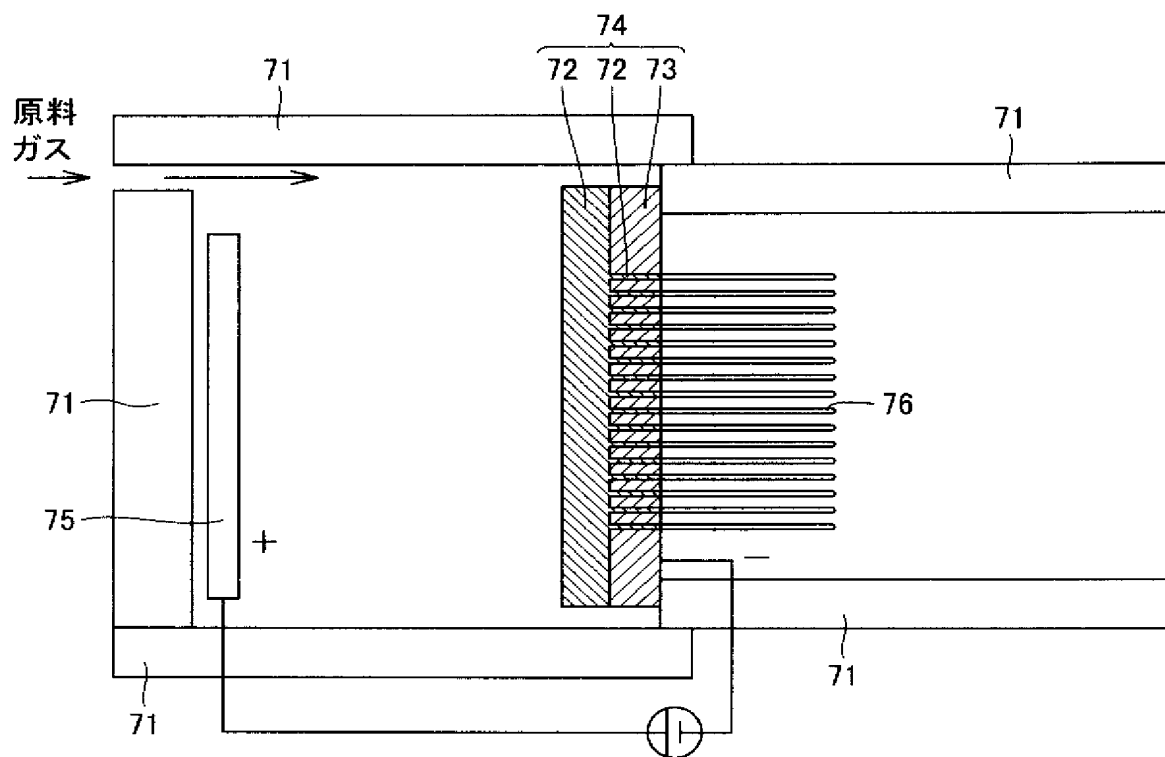
[図5]



[図6]



[図7]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/009154

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl.<sup>7</sup> C01B31/02, B01J23/745

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> C01B31/00-31/36, B01J21/00-38/74

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus (JOIS)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 10-88256 A (President of The University of Tokyo), 07 April, 1998 (07.04.98), Par. No. [0014] (Family: none)	1-15



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

05 August, 2005 (05.08.05)

Date of mailing of the international search report

23 August, 2005 (23.08.05)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> C01B31/02, B01J23/745

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> C01B31/00-31/36, B01J21/00-38/74

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JSTPlus (JOIS)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 10-88256 A(東京大学長)1998. 04. 07, 【0014】 (ファミリーなし)	1-15

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

05. 08. 2005

国際調査報告の発送日

23. 8. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

西山 義之

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

4G

3129